سنتز یک مرحله ای نانوسیلیکای آبگریز با استفاده از الکل زنجیر بلند ۱-اکتادکانول*

ملیحه درگاهی زابلی[۱] اقبال صحرایی[۲] بهزاد پورعباس[۳] برایان کرگل[٤]

چکیده

در این مقاله، سنتز نانوذرات سیلیکا همزمان با اصلاح سطح آنها به کمک الکل زنجیره بلند ۱-اکتادکانول در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد مطابق روش استوبر انجام شده است. میزان آبگریزی ذرات با افزایش درصد ۱-اکتادکانول تا رسیدن به غلظت ۷ درصد وزنی به میزان قابل توجهی افزایش یافته و اصلاح سطح در طول ۹۰ دقیقه اول واکنش کامل شده و زمان واکنش بیش از ۹۰ دقیقه تاثیر چندانی بر میزان آبگریزی ذرات نگذاشته است. حداکثر اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا در pH حدود ۸ صورت پذیرفته است. اصلاح سطح با استفاده از آنالیز جذب اشعه مادون قرمز، آنالیز گرمایی TGA و بررسی زاویه تماس تأیید شده است. انکسار اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سیلیکا به کار گرفته شده است.

واژه‌های کلیدی سنتز یک مرحله‌ای، اصلاح سطح، نانوذرات سیلیکا، ۱-اکتادکانول، آبگریز، روش استوبر.

One-Pot Synthesis of Hydrophobic Silica Nano Particles with Long-Chain Alcohol 1-Octadecanol

M. Dargahi-Zaboli E. Sahraei B. Pourabbas B. Korgel

Abstract

In this work, one-pot synthesis of modified silica nanoparticles with long-chain alcohol 1-Octadecanol by stober method at 70 °C is presented. Hydrophobicity of particles increased dramatically by increasing the amount of 1-Octadecanol up to 7 wt.%. Surface modification was completed during the first 90 minutes. Additional reaction time had no further effect. The most possible modification was obtained when the reaction took place at pH=8. Successful surface modification was confirmed by FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analyses and contact angle measurements. X-ray diffraction patterns indicate an amorphous structure which did not significantly change by surface modification. Transmission electron microscopy images were used to investigate the morphology and dimension of the silica particles.

Key words One-Pot Synthesis, Surface Modification, Silica Nanoparticles, Hydrophobic,1-Octadecanol, Stober Method

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۷/۱٦ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٤/۷/۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز.

(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز . Email: sahraei@sut.ac.ir

(۳) استاد، دانشکده پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز.

(٤) استاد، رئیس مرکز نانو و علم مولکولی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه آستین تکزاس آمریکا.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.40156

مقدمه

امروزه نانوذرات سیلیکا به علت دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. مزیت اصلی سیلیکا در مقیاس نانو، مساحت سطح بالای این ماده است که باعث می‌شود در بستر مورد استفاده برهمکنش بیشتری از خود نشان دهد. پودر نانوسیلیکا را می‌توان؛ در امولسیون به عنوان پایدارکننده، در صنایع رنگ به عنوان مات کننده، افزایش دهنده غلظت، افزایش دهنده مقاومت محیطی و خواص سایشی رنگ؛ در صنعت لاستیک به عنوان پرکننده و افزایش دهنده استحکام و طول عمر لاستیک؛ و در سازه‌های بتنی و ترکیبات سیمانی به عنوان افزایش دهنده مقاومت محیطی بتن؛ استفاده نمود [3-1، 5-8].

باوجود این، گروه های هیدروکسیل (OH) بر سطح سیلیکا رطوبت را جذب کرده و باعث به هم پیوستن نانوذرات به یکدیگر می شوند. این به هم پیوستگی باعث پراکندگی ضعیف نانوذرات در محیط شده و به میزان زیادی کاربرد نانوذرات سیلیکا را محدود می‌کند. خوشبختانه، این مشکل با استفاده از روش های اصلاح سطح و عامل های اصلاح کننده مختلف قابل حل است [8-4].

روش های مختلفی برای اصلاح سطح نانوذرات توسعه یافته است، که عمدتاً شامل سل-ژل، رسوب گذاری در فاز مایع، رسوب شیمیایی بخار، رسوب فیزیکی بخار، پوشش‌دهی پلاسما و مایسل می‌باشند [11]. در بین روش‌های ذکر شده، روش فاز مایع به علت شرایط عملیاتی ساده‌تر و هزینه آزمایشگاهی پایین به میزان گسترده‌ای استفاده می‌شود [9-11].

از نقطه نظر تعداد مراحل، به طور کلی دو روش اصلاح سطح وجود دارد: ۱) روش دو مرحله‌ای که اصلاح سطح بر روی نانوذرات از پیش سنتز شده انجام می‌شود، و ۲) روش یک مرحله‌ای سنتز همزمان با اصلاح سطح. لذا در روش یک مرحله‌ای، دو مرحله جداگانه سنتز و اصلاح در یک مرحله خلاصه می‌گردد [17]. مطالعات نشان می‌دهد که در اکثر موارد اصلاح سطح بر روی سیلیکای سنتز شده انجام شده و یک مرحله‌ای نبوده است [8، 11، 13]. آن (An) و همکارانش روش جدیدی برای آبگریز کردن سطح سیلیکا ارائه کرده‌اند. در این روش سطح سیلیکای سنتز شده با انواع الکلهای زنجیره بلند اصلاح شده و سطح سیلیکا تا حدی آبگریز شده است [8]. ما (Ma) و همکارانش در یک روش دو مرحله‌ای با جذب سطحی CTAB بر نانوذرات سیلیکا سنتز شده، مانع لخته شدن و به هم پیوستن نانوذرات سیلیکا شده و به پخش بهتر آنها در مواد پلیمری کمک نموده است [11]. زو (Zou) و همکارانش در مطالعات خود، برای استفاده از ذرات سیلیکا در زمینه پلیمری، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا را بررسی نمودند. از جمله راههای اصلاح سطح پیشنهادی در این تحقیق، استفاده از CTAB بوده است [12]. بی (Bi) و همکارانش با جذب سطحی CTAB بر ذرات سیلیکا، ترشوندگی نانوذرات سیلیکا را تغییر داده و سپس اثر این نانوذرات را در ازدیاد برداشت نفت از مخازن تولیدی بررسی نمودند [13].

لازم به ذکر است که تعداد محدودی از محققین به صورت یک مرحله‌ای و در یک روش جدید نانوذرات سیلیکای اصلاح شده را سنتز نموده‌اند. مارینی (Marini) و همکارانش موفق شدند که برای اولین بار نانوذرات سیلیکای اصلاح شده به کمک گروه عاملی وینیل تری اتوکسی سیلان را در یک روش یک مرحله-ای سنتز کنند [19]. همچنین پورعباس و همکارش به طور مشابه نانوذرات سیلیکا را به کمک پلی پیرول در یک روش یک مرحله‌ای اصلاح نمودند [20]. علاوه بر موارد ذکر شده، عفتی و همکارش نانوذرات سیلیکا با سایز کمتر از ۵۰ نانومتر را به کمک گروه‌های عاملی وینیل تری متوکسی سیلان و اکریلیک برای اولین بار در یک روش یک مرحله ای سنتز نمودند [17].

از این رو در این تحقیق، برای رسیدن به نانوسیلیکای آبگریز، روش جدید یک مرحله‌ای

سنتز و اصلاح همزمان ارائه شده است. ۱-اکتادکانول (1-Octadecanol) به علت جرم مولکولی بالا با زنجیره بزرگ هیدروکربنی، بهترین انتخاب به عنوان عامل آبگریز کننده سطح نانوذرات سیلیکا بوده و به طور موفقیت آمیز برای اولین بار، نانوذرات سیلیکای آبگریز در یک مرحله سنتز، تولید شده است. همچنین، برای بررسی اثر پارامترهای مختلف، شرایط واکنش تغییر کرده و نتایج مقایسه شده است. بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات محققین از جمله عفتی و همکارش، شرایط بهینه حاصل از تحقیق آنها بررسی، تأیید و در این تحقیق استفاده شده است [17]. بررسی نتایج بر اساس اندازه‌گیری‌های حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و آنالیزهای جذب اشعه مادون قرمز، TGA، انکسار اشعه ایکس و زاویه تماس انجام شده است.

مواد و روش تحقیق

طراحی آزمایش‌ها در طراحی آزمایش برای بررسی تأثیر متغیرهای فرآیند (پارامترها) بر متغیر پاسخ، به جای انجام مطالعات جداگانه بر روی هر متغیر، همزمان چندین متغیر فرآیند بررسی شده و لذا تعداد آزمایش‌های مورد نیاز به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد.

یک طرح آزمایش بهینه طرحی است که با کمترین تعداد آزمایش، داده‌ها و اطلاعات مورد نیاز برای انجام تجزیه و تحلیل و دستیابی به شرایط بهینه را فراهم کند. مطالعات نشان می‌دهد که تغییر پارامترها در دو سطح و یک نقطه میانی می‌تواند نتایجی قابل تحلیل ارائه دهد [17]. بنابراین در این تحقیق از طراحی آزمایش فاکتورهای جزئی در دو سطح همراه با نقطه میانی (با دو بار تکرار هر آزمایش) استفاده شده است [14].

مطالعات نشان داد که متغیرهای اصلی و اثرگذار در سنتز یک مرحله‌ای نانوذرات اصلاح شده، غلظت اصلاح کننده و زمان واکنش هستند که محدوده تغییر آن‌ها در جدول (۱) ارائه شده است [17، 20-19]. بنابراین در تمام آزمایش‌ها پارامترهای زیر در مقادیر بهینه زیر ثابت نگه داشته شده است: غلظت هیدروکسید آمونیوم و تترااتیل اورتوسیلیکات به ترتیب در ۰/۵ و ۰/۲۵ در حلال اتانول، نسبت آب به تترااتیل اورتوسیلیکات حدود ۳۸ و دمای کلیه آزمایش‌ها (در حداکثر ممکن باتوجه به نقطه جوش اتانول) ۷۰ درجه سانتیگراد[17,19,20].

مواد شیمیایی مواد شیمیایی اصلی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: اتانول (≥۹۹/۵ ٪، Sigma-Aldrich)، متانول (≥۹۹/۸ ٪، Sigma-Aldrich)، هیدروکسید آمونیوم (۲۹ ٪، Sigma-Aldrich)، اسید کلریدریک (۳۵ ٪، Sigma-Aldrich)، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS، ≥۹۹ ٪، Sigma-Aldrich)، اکتادکانول (۹۹ ٪، Sigma-Aldrich) و آب دوبار تقطیر.

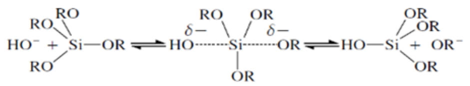
جدول ۱ سطوح تغییر متغیرهای اصلی

سطح تغییر / متغیر	بالا (+)	پائین (-)	نقطه میانی
غلظت اصلاح کننده ۱-اکتادکانول (wt٪)*	۷	۲	۵
زمان واکنش (دقیقه)	۱۸۰	۹۰	۱۲۰

* درصد وزنی نسبت به کل ذرات سیلیکا سنتز شده

سنتز نانوذرات سیلیکا روش سل- ژل در سه دهه اخیر به عنوان یک روش ساده و کاربردی شناخته شده است. نتایج حاصل از روش سل- ژل را می‌توان در دو مورد خلاصه نمود: ۱) بهبود فرایندها و خواص مواد رایج و ۲) ایجاد مواد جدید [15]. در میان مواد اولیه که برای تولید نانوذرات سیلیکا استفاده می شود، سیلیکون آلکوکسیدها مانند تری اتوکسی سیلان (TEOS) به میزان وسیعی به‌کار گرفته می‌شوند. ژل شدن محلول سیلیکون آلکوکسید نتیجه هیدرولیز سیلیکون آلکوکسید $Si(OR)_4$ و پلی کندانس یا آبگیری متعاقب آن است که منجر به تشکیل پلیمرها و ذرات با پیوند سیل اکسان می‌شود. در روش معروف استوبر (Stober) از هیدروکسید آمونیوم به عنوان کاتالیست استفاده شده است. در این تحقیق نیز این روش، به عنوان روش پایه سنتز نانوذرات سیلیکا به کار گرفته شده است [16]. واکنش‌های مرتبط بر اساس روابط (۱) الی (۳) بیان می‌گردد [9].

واکنش هیدرولیز:



(۱)

واکنش کندانس آب:

$$\equiv Si-OH+\equiv Si-OH \leftrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv +H_2O \quad (۲)$$

واکنش کندانس الکل:

$$\equiv Si-OR+\equiv Si-OH \leftrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv +ROH \quad (۳)$$

برای تهیه نانوذرات سیلیکا، ابتدا آب و اتانول به مدت ۵ دقیقه هم زده شده و سپس هیدروکسید آمونیوم اضافه می گردد. بعد از رسیدن به دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، تترااتیل ارتوسیلیکات افزوده می‌شود. بعد از یک ساعت نانوذرات سیلیکا تهیه شده به کمک سانتریفیوژ با سرعت ۱۰،۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه ترسیب می‌شوند. رسوب حاصل به کمک ماوراء صوت در اتانول و آب پخش گردیده و دوباره رسوب داده می‌شود. این فرایند سه بار تکرار می‌گردد تا ذرات کاملا تمیز گردند. سرانجام ذرات در مقدار مشخصی اتانول پخش گردیده و نگه‌داری می‌شوند.

سنتز یک مرحله‌ای نانوذرات سیلیکا اصلاح شده به وسیله اکتادکانول نانوذرات سیلیکا به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل بر سطح آنها، فعال و آبدوست هستند. یکی از عوامل اصلی موثر بر بار سطح ذرات در کلوئید سیلیکا، pH محیط است. برای اکسیدها در محلول الکترولیت ساده، در pH پایین بار سطح مثبت بوده و با افزایش pH منفی خواهد شد. تغییر بار سطح به علت رها کردن و گرفتن پروتون یا هیدروکسیل است[12,18,19]. معمولاً یونهای +H و -OH، عامل این تغییر هستند. همانند دیگر اکسیدهای معدنی، مکانیزم اصلی باردارشدن در محیط آبی از روابط (٤) و (٥) پیروی می کند[18,9].

$$SiOH+H^+=SiOH_2^+ \quad (٤)$$

$$SiOH+OH^-=SiO^-+H_2O \quad (٥)$$

نقطه ایزوالکتریک سیلیکا تقریباً در pH ۲ اتفاق می‌افتد و بار سطح بین pH ٦ و pH ۱۱، منفی خواهد شد. بر طبق تحقیق انجام شده توسط ما (Ma) و همکارانش، بیشترین بارمنفی بر سطح سیلیکا تقریباً در pH ۸ رخ می دهد [11].

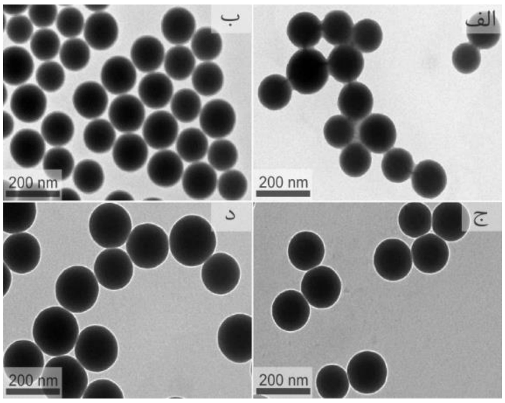
نانوذرات سیلیکای اصلاح شده به وسیله الکل زنجیره بلند ۱-اکتادکانول در سنتز یک مرحله‌ای مشابه سنتز نانوذرات سیلیکای بدون اصلاح سطح تهیه می‌گردند. در این سری آزمایش‌ها ابتدا مواد اولیه با هم مخلوط شده و واکنش شروع می‌شود. بعد از گذشت ۱۵ دقیقه pH واکنش به وسیله اسید کلریدریک یک مولار در مقدار ۸ تنظیم می‌گردد. سپس میزان مشخص ۱-اکتادکانول (مطابق جدول(۱))، در مقداری اتانول پخش شده و به واکنش افزوده می‌شود. واکنش ادامه می‌یابد تا به زمان مشخص شده در جدول (۱) برسد. پس از پایان آزمایش، جداسازی و شستشو انجام می‌شود.

آنالیز نمونه‌ها و تعیین ویژگی‌ها برای بررسی مورفولوژی و ساختار نانوذرات سیلیکا از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. مورفولوژی و ساختار نانوذرات به سادگی در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری قابل رؤیت است. همچنین سایز آنها به کمک خط کش موجود در نرم افزار نصب شده بر روی میکروسکوپ الکترونی بدست آمده است.

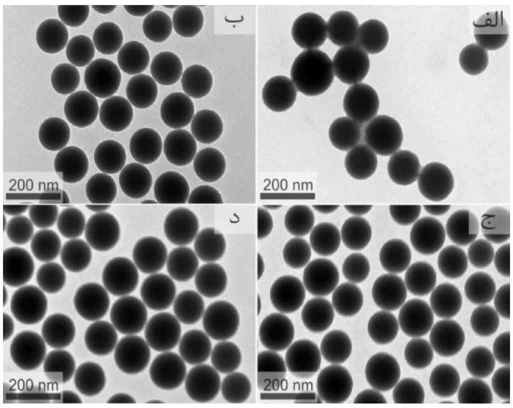
پیوندهای آلی و غیرآلی موجود در نانوذرات با استفاده از آنالیز جذب اشعه مادون قرمز (FT-IR) که اطلاعاتی درباره پیوندهای شیمیایی مختلف OH–، Si-OH، Si-O-Si، Si-C، C-H می‌دهد، در محدوده فرکانس cm^{-1} ۴۰۰۰–۶۵۰ مطالعه شد [22]. از پراش اشعه ایکس (XRD) برای مشخص شدن ساختار آمورف نانوذرات سیلیکا استفاده شده است. پرتو ایکس با برخورد به یک ماده الگوی تفرق آن ماده را مشخص می کند. حوزه‌های آمورف قله‌های پهن و حوزه‌های کریستالی قله‌های تیز که نشان دهنده الگوی تفرق کریستال در نمودار است را تشکیل می‌دهند [5]. محدوده زاویه پراش الگوی اشعه ایکس از ۵° تا ۴۰° با سرعت اسکن ۳° بر دقیقه است. آبگریزی نمونه‌ها با تعیین زاویه تماس آب با سطح پوشیده شده با نانوذرات سیلیکا تعیین شد. اندازه‌گیری زاویه تماس به وسیله یک ابزاردقیق آزمایشگاهی مجهز به دوربین (متصل شده به کامپیوتر) برای گرفتن تصاویر انجام شده است. بستر شیشه‌ای به روش دکتر بلید (Doctor blades) به کمک کلوئید مدنظر پوشانده می‌شود. بدین ترتیب که کلوئید نانوذرات در اتانول با غلظت تقریبی ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بر بستر شیشه‌ای چکانده شده (حجم تقریبی قطره ۲ میکرولیتر است) و فرایند پوشش دهی در دمای حدود ۷۸ درجه سانتیگراد (حدود نقطه جوش اتانول) انجام می‌گیرد. همچنین اندازه‌گیری‌ها در اتاق تمیز (Clean Room) صورت گرفته و متوسط حداقل ۵ اندازه‌گیری گزارش شده است [21]. کاهش وزن تفاضلی و تغییرات فازی نمونه‌ها در اثر تغییرات دما توسط تجزیه TGA در محیط هوا، از دمای ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ حرارت دهی ۲۰ درجه بر دقیقه انجام شد [5، 17، 19، 20].

نتایج و بحث

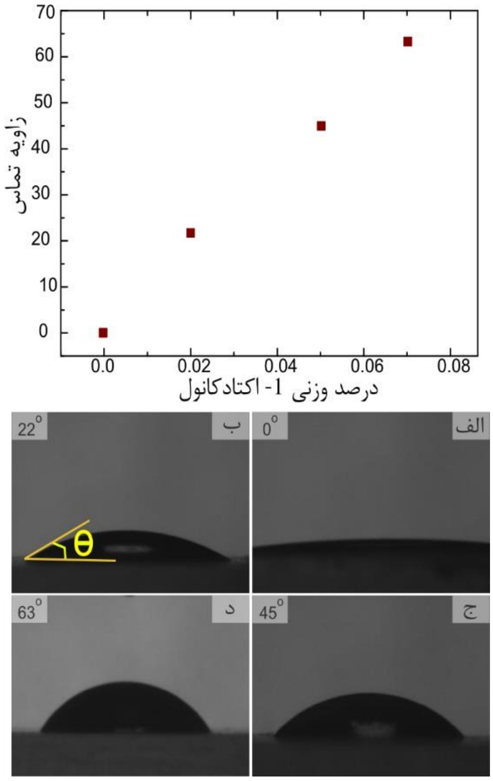
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده و نتایج اندازه گیری زاویه تماس در شکل‌های (۱)، (۲) و (۳) ارائه شده است [17، 20].



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سیلیکا، الف) اصلاح نشده؛ ب)، ج) و د)، اصلاح شده با wt٪ ۷، ۱– اکتادکانول به ترتیب در ۹۰، ۱۲۰ و۱۸۰ دقیقه واکنش



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سیلیکا، الف) اصلاح نشده؛ ب)، ج) و د)، اصلاح شده در مدت زمان واکنش ۹۰ دقیقه به ترتیب با ۲، ۵ و ۷ درصد وزنی ۱– اکتادکانول

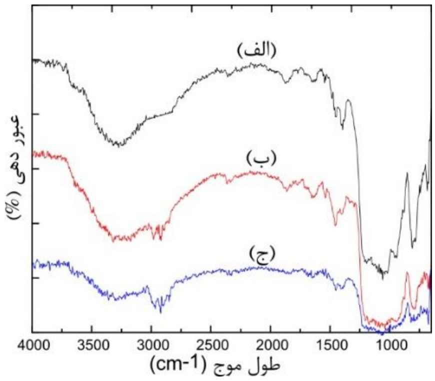


شکل ۳ (بالا) تغییرات زاویه تماس بر اساس درصد وزنی ۱– اکتادکانول؛ (پایین) تصاویر مربوطه به زاویه تماس نانوذرات سیلیکا، الف) اصلاح نشده؛ ب)، ج) و د)، اصلاح شده در مدت زمان واکنش ۹۰ دقیقه به ترتیب با ۲، ۵ و ۷ درصد وزنی ۱– اکتادکانول

همانطور که مشاهده مـی‌شـود پراکنـدگی نـانوذرات بـا اصـلاح سـطح بهتـر شـده و نـانوذرات اصـلاح شـده آبدوستی کمتری از خود نشان مـی‌دهنـد. بطوریکـه در حالت سیلیکای اصلاح نشده سطح کاملا آبدوست بوده (زاویه تماس ۰ درجه) و در حالت سیلیکای اصـلاح شـده با ۷ درصد وزنی اکتادکانول، زاویه تماس ایجاد شده ٦۳ درجه می‌باشد. اما زمان واکنش تاثیر چندانی بر افـزایش میزان آبگریزی نانوذرات نداشته و تنها باعـث بـزرگ‌تـر شدن ذرات شده است، بـدین ترتیـب کـه محـدوده سـایز ذرات در زمانهـای واکـنش ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ بـه ترتیـب ۱۲۰–۱۰۰، ۱٤۰–۱۲۰ و ۱٦۰–۱۳۰ نانومتر است.

این بدین معنی است که اصلاح سـطح در طـول ۹۰ دقیقه اول واکنش کامل شده و نیازی بـه ادامـه واکـنش بعد از ۹۰ دقیقـه نیسـت. همچنـین بـا افـزایش درصـد اصلاح کننده ۱–اکتادکانول از ۲ درصد وزنی به ۷، زاویه تماس از ۲۲ درجه به ٦۳ درجه افزایش یافته است. ایـن تغییرات برای زمان واکنش ۹۰ دقیقه در شکل‌هـای (۲) و (۳) نشان داده شده است.

شکل (٤) طیف سـنجی جـذب اشـعه مـادون قرمـز سیلیکای اصلاح نشده، سیلیکای اصلاح شده با ۵ درصد وزنی ۱–اکتادکانول و سیلیکای اصلاح شده با ۷ درصـد وزنی ۱–اکتادکانول را نشان می‌دهد. پیک‌هـای موجـود در طیف جذب اشعه مادون قرمز و گـروه هـای عـاملی مرتبط در جدول (۲) گردآوری شده است [22].



شکل ۳ طیف‌سنجی جذب اشعه مادون قرمز نانوذرات سیلیکا، الف) اصلاح نشده. اصلاح شده با، ب) ۵ و ج) ۷ درصد وزنی ۱– اکتادکانول

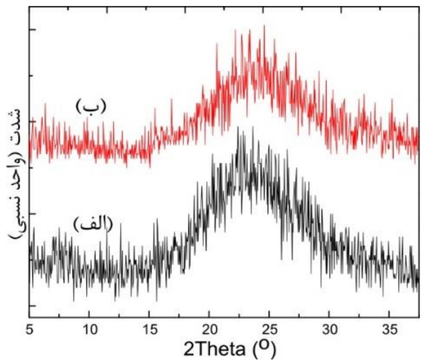
جدول ۲ گروه های عاملی مربوط به پیک‌های طیف‌سنجی شکل (٤)

گروه عاملی مرتبط	طول موج طیف
Si-OEt	۷۰۰
Si-OH	۹۸۰
Si-O-Si	۱۱۰۰–۱۱۵۰
physical adsorbed water	۱۷۰۰–۱٦۰۰
C-H	۲۹۱۵–۲۹۸۰
Si-OH and physical adsorbed water	۳۱۵۰–۳۵۰۰

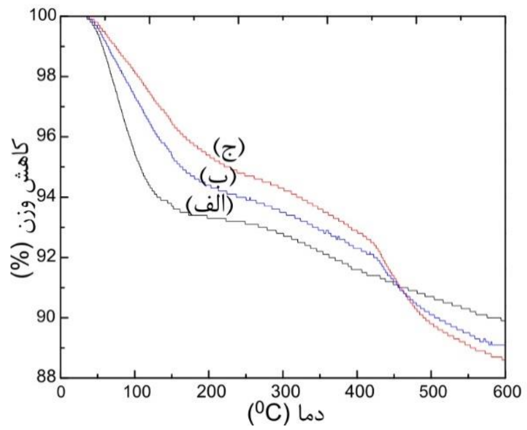
همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های مربوط به آب جذب شده و گروه‌های سیلانول با اصلاح سطح نانوسیلیکا به مقدار قابل توجهی خصوصاً در حالت ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول کاهش یافته‌اند. همچنین با اصلاح سطح و اضافه شدن مولکول‌های ۱- اکتادکانول به سطح سیلیکا پیک‌های مربوط به پیوندهای هیدروکربنی در طیف ظاهر شده‌اند. بنابراین طیف‌سنجی جذب اشعه مادون قرمز اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا را تایید می‌کند.

شکل (۵) الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده با ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول را نشان می‌دهد. پیک گسترده نشان داده شده در شکل به معنی ساختار بی‌شکل سیلیکا است که در هر دوحالت اصلاح شده و اصلاح نشده مشاهده می‌شود. در واقع اصلاح سطح، ساختار سیلیکا را تغییر نداده است [5].

خواص گرمایی نانوذرات سیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده با ۵ و ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول به کمک آنالیز TGA بررسی شده و نتایج در شکل (٦) ارائه شده است. مقادیر ۱- اکتادکانول جذب سطحی شده توسط نانوذرات سیلیکا با بررسی میزان کاهش وزن قابل محاسبه می باشد. دو بخش کاهش وزن اصلی در شکل (٦) قابل مشاهده است، بطوریکه بخش اول مرتبط با تبخیر رطوبت جذب شده و تبخیر حلال باقیمانده است که در دمای پایین کمتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد رخ داده است. کاهش وزن در این ناحیه برای سیلیکای اصلاح شده با ۵ و ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول کمتر بوده که به وضوح قابل مشاهده است. این تفاوت کاهش وزن طبیعت آبگریز نانوذرات سیلیکای اصلاح شده را تایید می‌کند که در توافق با نتایج حاصل از زاویه تماس می‌باشد. همچنین کاهش وزن در حالت ۷ درصد وزنی به علت آبگریزی بیشتر نسبت به حالت ۵ درصد وزنی، کمتر است. بخش دوم کاهش وزن که در دمای بیش از ٤۰۰ درجه سانتیگراد رخ داده است به علت آبزدایی از گروه‌های سیلانول و تجزیه عامل اصلاح کننده یعنی اکتادکانول می‌باشد که در حالت سیلیکای اصلاح نشده تنها مربوط به آبزدایی گروه‌های سیلانول می‌باشد و بنابراین از دو حالت اصلاح شده کمتر است. کل درصد کاهش وزن در این ناحیه برای سیلیکای اصلاح نشده، اصلاح شده با ۷ درصدوزنی ۱- اکتادکانول و اصلاح شده با ۵ درصد وزنی ۱- اکتادکانول به ترتیب ۱٪، ٤٪ و ۳٪ وزنی می‌باشد. بنابراین درصد ۱- اکتادکانول جذب شده در دو حالت ۵ و ۷ درصد وزنی اصلاح کننده، به ترتیب ۲٪ و ۳٪ وزنی می‌باشد[5,17,19,20].



شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات سیلیکا، الف) اصلاح نشده؛ ب) سیلیکای اصلاح شده با ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول



شکل ٦ داده‌های TGA نانوسیلیکای، الف) اصلاح نشده. اصلاح شده با، ب) ۵ و ج) ۷ درصد وزنی ۱- اکتادکانول

نتیجه‌گیری

در این تحقیق روش جدید یک مرحله‌ای سنتز همزمان با اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا به کمک ۱- اکتادکانول ارائه شد. در این روش با استفاده از ۷ درصد جرمی ۱- اکتادکانول در شرایط دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، ۸ pH، زمان واکنش ۹۰ دقیقه می‌توان از زاویه تماس صفر درجه (سیلیکای اصلاح نشده) به زاویه تماس ٦۳ درجه رسید که بدین معنی است که آبگریزی سیلیکا به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. اصلاح سطح در طول ۹۰ دقیقه اول واکنش کامل شده و نیازی به ادامه واکنش بعد از ۹۰ دقیقه نیست. روند تغییرات زاویه تماس نشان می‌دهد که تغییرات در ابتدا زیاد بوده اما با افزایش غلظت به حدود ۷ درصد وزنی ۱-اکتادکانول روند تغییرات به سمت عددی ثابت میل می‌کند، لذا عدد ۷ به عنوان مقدار بهینه غلظت اصلاح کننده انتخاب شده است. درصد ۱- اکتادکانول جذب شده در این حالت ٪۳ وزنی می‌باشد.

مراجع

1- Zhang C., Zhang Sh., Laigui Y., Zhang Z., Zhishen W., Zhang P., “Preparation and tribological properties of water-soluble copper / silica nanocomposite as a water-based lubricant additive”, *Applied Surface Science*, Vol. 259, pp. 824-830, (2012).

2- Dittanet P., Pearson R.A., “Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy”, *Polymer*, Vol. 53, pp. 1890-1905, (2012).

3- Idrus S.S., Ismail H., Palaniandy S., “Study of the effect of different shapes of ultrafine silica as fillers in natural rubber compounds”, *Polymer Testing*, Vol. 30, pp. 251–259, (2011).

4- Ganbavle V.V., Bangi U.K.H., Latthe S.S., Mahadik S.A., Venkateswara Rao A., “Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol–gel route”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 5338–5344, (2011).

5- Park J.T., Seo J.A., Ahn S.H., Kim J.H., Kang S.W., “Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, pp. 517–522, (2010).

6- Gao L., He J., “Surface hydrophobic co-modification of hollow silica nanoparticles toward large-area transparent superhydrophobic coatings”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 396, pp. 152–159, (2013).

7- Xue L., Li J., Fu J., Han Y., “Super-hydrophobicity of silica nanoparticles modified with vinyl groups”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 338, pp. 15–19, (2009).

8- An D., Wang Z., Zhao X., Liu Y., Guo Y., Ren S., “A new route to synthesis of surface hydrophobic silica with long-chain alcohols in water phase”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 369, pp. 218–222, (2010).

9- Brinker C.J., Scherer G.W., “Sol-gel science (the physics and chemistry of sol-gel processing)”, Academic Press Inc., (1990).

10- Bergna H.E., Roberts W.O., “Colloidal silica (Fundamentals and Applications)”, CRC Press, (2006).

11- Ma X.K., Lee N.H., Oh H.J., Kim J.W., Rhee C.K., Park K.S., Kim S.J., “Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 358, pp. 172–176, (2010).

12- Zou H., Wu S., Shen J., “Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications”, *Chem. Rev*., Vol. 108, pp. 3893–3957, (2008).

13- Bi Z., Liao W., Qi L., “Wettability alteration by CTAB adsorption at surfaces of SiO_2 film or silica gel powder and mimic oil recovery”, *Applied Surface Science*, Vol. 221, pp. 25–31, (2004).

14- Montgomery D.C., “Design and analysis of experiments”, 5^{th} ed., *John Wiley & Sons* Inc., (2001).

15- Cannavale A., Fiorito F., Manca M., Tortorici G., Cingolani R., Gigli G., “Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses, Building and Environment”, Vol. 45, pp. 1233–1243, (2010).

16- Green D.L., Jayasundara S., Lam Yui-Fai, Harris M.T., “Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 315, pp. 166–179, (2003).

17- Effati E., Pourabbas B., “One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles”, *Powder Technology*, Vol. 219, pp. 276–283, (2012).

18- Paria S., Khilar K.C., “A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 110, pp. 75-95, (2004).

19- Marini M., Pourabbas B., Pilati F., Fabbri P., “Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 317, pp. 473–481, (2008).

20- Pourabbas B., Pilati F., “Polypyrrole grafting onto the surface of pyrrole-modified silica nanoparticles prepared by one-step synthesis”, *Synthetic Metals*, Vol. 160, pp. 1442–1448, (2010).

21- Xue L., Li J., Fu J., Han Y., “Super-hydrophobicity of silica nanoparticles modified with vinyl groups”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 338, pp. 15–19, (2009).

22- Socrates G., “Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts”, *John Wiley & Sons*, New York, pp. 34−194, (1994).